

Lithium ion battery using high polymer pyrolytic carbon as negative pole

Patent number: CN1228624
Publication date: 1999-09-15
Inventor: CI YUNXIANG (CN); ZHOU HENGHUI (CN); CHEN JITAO (CN)
Applicant: UNIV BEIJING (CN)
Classification:
- international: H01M10/36; H01M10/40; H01M10/38
- european:
Application number: CN19980100696 19980311
Priority number(s): CN19980100696 19980311

Report a data error here

Abstract of CN1228624

The present invention relates to a lithium ion cell. Its negative pole is a mixture body using high polymer pyrolytic carbon as main component. Said high polymer pyrolytic carbon is obtained by using a simple, safe and low-cost preparation method. Its positive pole is a lithium-inlayed transition metal oxide, and the lithium salt mixed organic solvent solution is its electrolyte, and the high-molecular polymer microporous membrane is used as its diaphragm. The capacity of said cell is between 350-454 mAh/g.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.⁶

H01M 10/36

H01M 10/40 H01M 10/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98100696.5

[43]公开日 1999年9月15日

[11]公开号 CN 1228624A

[22]申请日 98.3.11 [21]申请号 98100696.5

[71]申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区中关村北京大学

[72]发明人 滕云祥 周恒辉 陈继铸

[74]专利代理机构 北京大学专利事务所

代理人 周政

权利要求书3页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 高聚物热解碳为负极的锂离子电池

[57]摘要

本发明涉及一种锂离子电池。负极是以高聚物热解碳为主要成分的混合物，所用的高聚物热解碳，是以简单、安全和低成本的方法制得的。嵌锂过渡金属氧化物为正极。锂盐的混合有机溶剂溶液为电解液。用高分子聚合物微孔隔膜为隔膜。电池的容量介于350—454mAh/g之间。

BEST AVAILABLE COPY

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权利要求书

1. 一种锂离子电池, 其特征在于, 所述的电池包括:

- (1). 负极: 其组成包括: 聚苯热解碳、导电剂、稳定剂和黏接剂, 它们的重量比依次为: 99.4-35%: 0.5-16%: 0-40%: 0.1-10%;

其中的聚苯热解碳由下述方法制得: 将氢与碳的原子比为0.2-0.8的聚苯在流速为每分钟0.01-10升的氮气流中热解, 升温速度为每分钟2-40℃, 保持600-1100℃热处理0.5-48小时, 然后降温, 以每分钟1-35℃的速率降至15-25℃, 如此制得的热解碳为无序碳与其重量0.001-2%的石墨微晶之混合体;

其中的导电剂, 选自石墨或炭黑, 或者它们的混合物, 其混合重量比依次为(1-2):(2-3);

其中的稳定剂, 选自包括: 氯化铵、碳酸铵或碳酸氢铵, 或者它们的混合物; 它们中的任两种依次混合时, 其重量混合比为(0.5-1):(1-2); 三种混合时, 其重量混合比依次为(0.5-1):(1-2):(2-5);

其中的黏结剂, 选自聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯;

- (2). 正极: 由嵌锂的过渡金属氧化物构成, 选自包括: 嵌锂氧化钴、嵌锂氧化镍或嵌锂氧化锰嵌锂的过渡金属氧化物;

- (3). 电解液: 为锂盐的有机混合溶剂溶液, 浓度为一摩尔, 锂盐选自包括: 氟酸锂、四氟硼酸锂或六氟磷酸锂;

有机溶剂选自: 碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸丙烯酯、乙二醇二甲醚它们中的任何两种的组合, 体积混合比为一比一;

- (4). 隔膜: 为高分子聚合物微孔薄膜, 包括: 聚丙烯微孔薄膜;

该类电池连续充放电测定其容量, 可逆比容量介于 350-454 mAh/g 之间,

2. 按照权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的:

- (1). 负极: 其组成包括: 聚苯热解碳、炭黑、聚四氟乙烯, 它们的重量比依次为: 10: 2: 1;

其中的聚苯热解碳由下述方法制得: 将氢与碳的原子为0.6的聚苯在流速为每分钟1-6升的氮气气氛下, 以每分钟20℃的速率升至700-800℃, 保持该温度0.5-1.5小时后, 将温度按每分钟1-3℃的速率降到15-25℃;

4

000011

(2). 正极: 为嵌锂氧化钴;

(3). 电解液: 是混合比为一比一的碳酸乙酯和碳酸二甲酯混合液的高氯酸锂溶液, 其浓度为一摩尔;

(4). 隔膜: 为聚丙烯微孔隔膜;

该电池按 25 毫安/(克碳) 的速率充电至 4.1 伏, 放电至 2.0 伏, 测得可逆比容量为 380mAh/g,

3. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的电解液: 是混合比为 一比一的碳酸丙烯酯和乙二醇二甲醚混合液的高氯酸锂溶液, 其浓度为一摩尔; 该电池的 可逆比容量为 350mAh/g,

4. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的负极包括: 聚苯热解碳、 炭黑、 聚四氟乙烯和碳酸氢铵, 它们的重量比依次为: 10: 2: 1: 5, 该电池的可逆比容量 为 454mAh/g, 20 次充放电循环后, 容量为 402mAh/g,

5. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的正极为嵌锂氧化锰; 该电池按 25 毫安/(克碳) 的速率充电至 4.3 伏, 放电至 3.5 伏, 测得可逆比容量为 395mAh/g,

6. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的负极包括: 聚苯热解 碳、 炭黑、 聚四氟乙烯和碳酸氢铵, 它们的重量比依次为: 10: 2: 1: 4, 该电池的可逆比 容量为 412mAh/g,

7. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的正极: 为嵌锂氧化 镍; 电解液是: 混合比为 一比一的碳酸乙酯和碳酸二甲酯混合液的六氟磷酸锂溶液, 其 浓度为一摩尔, 该电池的可逆比容量为 450mAh/g, 20 次充放电循环后, 容量为 410mAh/g,

8. 权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 所述电池的制备方法, 其特征在于, 所述的方法 包括:

(1). 负极的制备:

A. 制备聚苯热解碳, 将氢与碳的原子比为 0.2-0.8 的聚苯在流速为每分钟 0.01-10 升的氮气流中热解, 升温速度为每分钟 2-40℃, 保持 600-1100℃ 热处理 0.5-48 小时, 然后降温, 以每分钟 1-35℃ 的速率降至 15-25℃, 即可得到所需 的热解碳, 该热解碳为无序碳与其重量 0.001-2% 的石墨微晶的混合物;

B. 于一定量的以上制得的热解碳中加入其重量 0-40% 前述的稳定剂, 再分 别加入其重量 0.5-16% 前述的导电剂和 0.1-10% 前述的黏接剂, 研磨均匀后, 用已知的方法制成碳负极;

BEST AVAILABLE COPY

5

00.00.11

(2). 选择前述的嵌锂的过渡金属氧化物作正极;

(3). 配制电解质混合有机溶剂溶液: 浓度为1摩尔, 电解质选用前述的锂盐; 有机溶剂选自前述溶剂的任何两种的组合, 它们的混合体积比为一比一;

(4). 选用高分子聚合物多孔膜作隔膜;

将上列各材料根据其功能要求组装成大小不同的各种模型电池, 即为本发明的的锂离子电池,

9. 权利要求1、2、3、4、5、6或7所述电池的用途, 其特征在于, 该类电池的用途包括: 用于移动电话、笔记本电脑、摄放像机、电动汽车, 因其可制成大小不同的各种形状, 适于在各种用电领域使用。

BEST AVAILABLE COPY

说 明 书

高聚物热解碳为负极的锂离子电池

本发明涉及一种锂离子电池,其负极是以高聚物热解碳为主要成分的混合物,所用的高聚物热解碳,是以聚苯为原料,以简单、安全和低成本的方法制得。该电池的容量(以负极活性物质的量计,以下同)介于350-454mAh/g之间。

锂离子电池在近年来受到相关研究人员和产业界人士的特别关注,但其关键是正负极材料的制备及其优良性能,即力求获得比容量高,结构稳定的正负极。石油焦炭和石墨经过特殊处理曾用作锂离子电池的负极材料,但二者的比容量均不太高,前者为180mAh/g左右,后者最高为350mAh/g。随后,经过进一步的发展,采用高聚物热解得到的碳质材料作负极活性材料,得到了较好的效果。据 Science 1994(264)556报导,在氢气气氛中,于700℃热解聚苯,以如此得到的热解碳作负极,比容量可达到680mAh/g。但用氢气作处理气氛,成本高,危险性大,而且,据 J. Electrochem. Soc. 1944(11) L143报导,上述方法制得的热解碳的比容量与热处理温度密切相关,同时,在以后的充放电过程中,容量逐渐损失。因此,使用以上的聚苯热解碳材料作为电池的负极,尚未制得符合实际应用的锂离子电池产品。

本发明的目的是,针对以上所述的缺陷,提供一种适用的锂离子电池,其负极是以聚苯热解碳为主要组分,配以导电剂、稳定剂和黏接剂等构成。其中的聚苯热解碳是以简单、安全和低成本的新方法制得。

本发明的锂离子电池包括:

1. 负极:其组成包括:聚苯热解碳、导电剂、稳定剂和黏接剂,它们的重量比依次为:99.4-35%:0.5-16%:0-40%:0.1-10%。

其中的聚苯热解碳由下述方法制得:将氢与碳的原子比为0.2-0.8的聚苯在流速为每分钟0.01-10升的氮气流中热解,升温速度为每分钟2-40℃,保持600-1100℃热处理0.5-48小时,然后降温,以每分钟1-35℃的速率降至15-25℃。如此制得的热解碳为无序碳与其重量0.001-2%的石墨微晶之混合物。

其中的导电剂,选自石墨或炭黑,或者它们的混合物,其混合重量比依次为(1-2):(2-3)。

BEST AVAILABLE COPY

其中的稳定剂,选自包括:氯化铵、碳酸铵或碳酸氢铵,或者它们的混合物,它们中的任两种依次混合时,其重量混合比为(0.5-1):(1-2);三种混合时,其重量混合比依次为(0.5-1):(1-2):(2-5)。

其中的黏接剂,选自四氢乙烯或偏氯乙烯。

2. 正极:由嵌锂的过渡金属氧化物构成,选自包括:嵌锂氧化钴、嵌锂氧化镍或嵌锂氧化锰等嵌锂的过渡金属氧化物。
3. 电解液:为锂盐的有机混合溶剂溶液,浓度为1摩尔,锂盐选自包括:高氯酸锂、四氯硼酸锂或六氟磷酸锂。

其中的有机溶剂选自:碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸丙烯酯、乙二醇二甲醚它们中的任何两种的组合,其体积混合比为一比一。

4. 隔膜:为高分子聚合物微孔薄膜,包括:聚丙烯微孔薄膜等。

如上构成的锂离子电池充电后,锂离子嵌入负极,形成工作电池,连续充放电测定其容量,以负极活性物的重量计,不同电池的可逆比容量介于 350-454 mAh/g 之间。该电池能与多种电解液配合,有良好的循环性能。

本发明的锂离子电池的制备方法,其包括:

(1). 负极的制备:

A. 制备聚苯热解碳,将氢与碳的原子比为0.2-0.8的聚苯在流速为每分钟0.01-10升的氩气流中热解,升温速度为每分钟2-40℃,保持600-1100℃热处理0.5-48小时,然后降温,以每分钟1-35℃的速率降至15-25℃,即可得到所需的前述热解碳。

B. 于一定量的以上制得的热解碳中加入其重量0-20%前述的稳定剂,再分别加入其重量0.5-20%前述的导电剂和0.1-15%前述的黏接剂,研磨均匀后,用已知的方法制成碳负极。

- (2). 选择前述的嵌锂的过渡金属氧化物作正极。
- (3). 配制电解质混合有机溶剂溶液,浓度为1摩尔,电解质选用前述的锂盐;有机溶剂选自前述溶剂的任何两种的组合,它们的混合体积比为一比一。
- (4). 选用高分子聚合物多孔薄膜作隔膜。

将上列各材料根据其功能要求组装成大小不同的各种模型电池,即为本发明的锂离子电池。

本发明的优点是:

- (1). 用成本低廉、安全的方法制得聚苯热解碳,且其性能稳定可靠。

(2). 负极由聚苯热解碳与导电剂、稳定剂和黏接剂混合制成碳负极,使其有高度的可逆性。

(3). 可逆比容量介于 350-454 mAh/g 之间。该电池能与多种电解液配合,有良好的循环性能。

本发明的锂离子电池的用途:

该类电池的用途极为广泛,包括:用于移动电话、笔记本电脑、摄放像机、电动汽车等,同时因其可制成大小不同的各种形状,适于在各种用电领域使用。

为了更清楚地说明本发明,列举以下实施例,但其对本发明无任何限制。

实施例1.

将10克氢碳比为0.62的聚苯,在每分钟1-6升的氮气气氛下,以每分钟20℃的速率升至700-800℃,保持该温度0.5-1.5小时后,将温度按每分钟1-3℃的速率降到15-20℃。所得热解碳按下述方法制备电池负极。

称取10克热解碳,于其中加入2克炭黑或石墨,1克聚四氟乙烯,研磨均匀后,按已知方法制成电极。以嵌锂氧化钴为正极。将1摩尔的高氯酸锂溶解在1升碳酸乙酯和碳酸二乙酯(体积比1:1)混合溶剂中,制成电解液。以聚丙烯微孔薄膜为隔膜,组装成模型电池。按25毫安/(克碳)的速率充电至4.1伏,放电至2.0伏,测得可逆比容量为380mAh/g。

实施例2.

按照实施例1的方法制备热解碳材料和电极,用碳酸丙烯酯和乙二醇二甲醚混合溶剂(体积比1:1)制成1摩尔的高氯酸锂电解液。按实例1的方法测定可逆比容量为350mAh/g。

实施例3.

按照实施例1的方法制备热解碳材料,按下述方法制备碳电极:称取10克热解碳,于其中加入混合比为1:1的2克炭黑和石墨的混合物,1克聚四氟乙烯,以及5克碳酸氢铵,研磨均匀后,按已知方法制成电极。按实施例1的方法组装成电池后,测定其可逆比容量,为454mAh/g,20次充放电循环后,容量为402mAh/g。

实施例4.

按照实施例1和3的方法分别制备热解碳材料和电极,以嵌锂氧化锰为正极,按照实施例1的方法组装成模型电池。按25毫安/克碳的速率充电至4.3伏,放电至3.5伏,测得可逆比容量为395mAh/g。

9/9

000011

实施例5.

按照实施例1的方法制备热解碳材料,按下述方法制备碳电极:称取10克热解碳,于其中加入2克炭黑,1克聚吡咯乙炔,以及4克碳酸氢铵和氯化铵的混合物,其混合比为3:1,研磨均匀后,按已知方法制成电极,再按实施例1的方法组装成模型电池,测定其可逆比容量为412mAh/g。

实施例6.

按照实施例5的方法制备碳碳电极,以嵌锂氧化镍为正极,以磷酸乙酯和碳酸二甲酯混合溶剂(体积比1:1)与六氟磷酸锂制成1摩尔的电解液,再按实施例1的方法组装成模型电池,测其可逆比容量为450mAh/g,20次充放电,循环后容量为410mAh/g。

BEST AVAILABLE COPY